

DT12 Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005

DOCKET NO.: 264704US0PCT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

IN RE APPLICATION OF: Stefan UHRLANDT, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/08235

INTERNATIONAL FILING DATE: July 25, 2003

FOR: PRECIPITATED SILICA WITH HIGH SURFACE AREA

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119  
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**Commissioner for Patents  
Alexandria, Virginia 22313

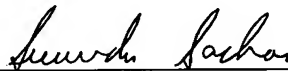
Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

| <b><u>COUNTRY</u></b> | <b><u>APPLICATION NO</u></b> | <b><u>DAY/MONTH/YEAR</u></b> |
|-----------------------|------------------------------|------------------------------|
| Germany               | 102 35 559.2                 | 03 August 2002               |
| Germany               | 103 30 118.6                 | 04 July 2003                 |

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/08235. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,  
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon  
Attorney of Record  
Registration No. 24,618  
Surinder Sachar  
Registration No. 34,423

Customer Number

**22850**

(703) 413-3000  
Fax No. (703) 413-2220  
(OSMMN 08/03)

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)



REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 102 35 559.2

**Anmeldetag:** 03. August 2002

**Anmelder/Inhaber:** Degussa AG, Düsseldorf/DE

**Bezeichnung:** Fällungskieselsäure mit hoher Oberfläche

**IPC:** C 01 B, C 09 C, B 60 C

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 7. Juli 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Faust

**Fällungskieselsäure mit hoher Oberfläche**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine hoch disperse Fällungskieselsäure, die eine hohe Oberfläche aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als  
5 Reifenfüllstoff für Nutzfahrzeuge, Motorräder und Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge.

Der Einsatz von Fällungskieselsäuren in Elastomerenmischungen wie Reifen ist lange bekannt. An Kieselsäuren, die in Reifen eingesetzt werden, werden hohe Anforderungen gestellt. Sie sollen leicht und gut im Kautschuk dispergierbar sein, eine gute Verbindung mit  
10 denen im Kautschuk enthaltenen Polymerketten bzw. den übrigen Füllstoffen eingehen und einen hohen, rissähnlichen Abriebwiderstand aufweisen. Neben der Dispergierbarkeit der Kieselsäure sind daher die spezifischen Oberflächen (BET oder CTAB) und die Ölaufnahmekapazität (DBP) wichtig. Die Oberflächeneigenschaften von Kieselsäuren bestimmen maßgeblich deren mögliche Anwendung, bzw. bestimmte Anwendungen einer  
15 Kieselsäure (z. B. Trägersysteme oder Füllstoffe für Elastomerenmischungen) verlangen bestimmte Oberflächeneigenschaften.

So offenbart US 6 013 234 die Herstellung von Fällungskieselsäure mit einer BET- und CTAB-Oberfläche jeweils von 100 bis 350 m<sup>2</sup>/g. Diese Kieselsäure ist besonders zu  
20 Einarbeitung in Elastomerenmischungen geeignet, wobei die BET/CTAB-Verhältnisse zwischen 1 und 1,5 liegen. In EP 0 937 755 werden verschiedene Fällungskieselsäuren offenbart, die eine BET-Oberfläche von ca. 180 bis ca. 430 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von ca. 160 bis 340 m<sup>2</sup>/g besitzen. Diese Kieselsäuren sind besonders als Trägermaterial geeignet und weisen ein BET- zum CTAB-Verhältnis von 1,1 bis 1,3 auf. EP 0 647 591  
25 offenbart eine Fällungskieselsäure, die ein Verhältnis von BET- zu CTAB-Oberfläche von 0,8 bis 1,1 aufweist, wobei diese Oberflächenkennzeichen Absolutwerte von bis zu 350 m<sup>2</sup>/g annehmen können. In EP 0 643 015 wird eine Fällungskieselsäure, die als Abrasiv- und/oder Verdickungskomponente in Zahnpasten eingesetzt werden kann, vorgestellt, die eine BET-Oberfläche von 10 bis 130 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 10 bis 70 m<sup>2</sup>/g, d. h. ein  
30 BET- zu CTAB-Verhältnis von ca. 1 bis 5,21 aufweist.

Kieselsäuren, die besonders als Füllstoff für Elastomerenmischungen, hier insbesondere PKW-Reifen geeignet sind, werden in EP 0 901 986 mit den folgenden Eigenschaften beschrieben:

|    |   |                             |
|----|---|-----------------------------|
| 5  | BET-Oberfläche                              | 120 – 300 m <sup>2</sup> /g |
|    | CTAB-Oberfläche                             | 100 – 300 m <sup>2</sup> /g |
|    | Verhältnis BET/CTAB                         | 0,8 – 1,3                   |
|    | Searszahl (Verbrauch 0,1 N NaOH)            | 6 – 25 ml                   |
|    | DBP-Zahl                                    | 150 – 300 g/100 g           |
|    | wk-Koeffizient                              | < 3,4                       |
| 10 | Partikelgröße der abgebauten Partikel       | < 1,0 µm                    |
|    | Partikelgröße der nicht abgebauten Partikel | 1,0 – 100 µm                |

15 An Fahrzeugreifen werden je nach Einsatzzweck sehr unterschiedliche Anforderungen gestellt. Bei einer groben Unterteilung in PKW- und LKW-Reifen sind zumindest die folgenden Unterschiede zu beachten:

|                                 | Anforderung PKW-Reifen                      | Anforderung LKW-Reifen          |
|---------------------------------|---|---------------------------------|
| Hauptbestandteil der Lauffläche | E- und L-SBR/BR-Blends                      | NR, teilweise als BR-Verschnitt |
| Runderneuerbarkeit              | unwichtig                                   | mind. 3 mal                     |
| Laufleistung                    | 40 000 km in Europa<br>64 000 km in den USA | 3 x 200 000 km                  |
| Höchstgeschwindigkeit           | 160 – 240 km/h (evtl. > 240 km/h)           | 100 km/h (max. 140 km/h)        |
| Fülldruck                       | 2,2 bar                                     | 8,5 bar                         |
| Tragfähigkeit pro Achse         | 1 000 kg                                    | 6 300 kg (Einfachbereifung)     |
| Off-Road-Benutzung              | gering                                      | hoch                            |
| Heat Build Up                   | gering                                      | sehr wichtig                    |
| Rollwiderstand                  | sehr wichtig                                | wichtig                         |
| Zugfestigkeit                   | gering                                      | wichtig                         |

PKW im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Fahrzeuge für den Personentransport zur überwiegend privaten Nutzung, d. h. keine Nutzfahrzeuge wie z.B. Lieferfahrzeuge. Hierunter fallen keine Fahrzeuge, die üblicherweise bei hohen Geschwindigkeiten betrieben werden, auch wenn diese gemäß ihrer Bauart als PKW gelten könnten. Diese Fahrzeuge haben  
5 ebenfalls andere Anforderungen an Reifen als die in der Tabelle genannten PKW-Reifen.

Reifen für Motorräder und Hochgeschwindigkeits-PKW müssen sehr hohe Belastungen bei hohen Geschwindigkeiten widerstehen und ein sehr gutes Trocken- und Nassrutschverhalten (Traktion) aufweisen. Eine gute Traktion soll jedoch nicht mit vermehrtem Abrieb bzw.  
10 hohem Rollwiderstand verbunden sein.

Die unterschiedlichen Anforderungen der Fahrzeuge an die Reifen haben entsprechende Auswirkungen an die in den Reifen verwendeten Füllstoffe. Die in PKW-Reifen lange etablierte Zumischung von Kieselsäuren und Organosiliziumverbindung als Füllstoffsystem  
15 führt zu einem vermindertem Rollwiderstand, einem verbesserten Traktionsverhalten und einem geringeren Abrieb. Eine Übertragung dieser verbesserten Eigenschaften auf Reifen für Nutzfahrzeuge wie LKW wäre wünschenswert, da mit einem verminderten Rollwiderstand ein geringerer Kraftstoffverbrauch verbunden ist. Die unterschiedlichen Anforderungen der genannten Fahrzeuge an ihre Reifen führen jedoch zwangsläufig zu unterschiedlichen  
20 Anforderungen an die verwendeten Füllstoffe.

Es hat sich gezeigt, dass die in PKW-Reifen eingesetzten Kieselsäuren zur Verwendung in LKW-Reifen, Motorradreifen und Hochgeschwindigkeitsreifen für PKW auf Grund des unterschiedlichen Anforderungsprofils ungeeignet sind. Aufgabe der vorliegenden Erfindung  
25 war es daher, Fällungskieselsäuren mit einem speziell auf diese Fahrzeuge abgestimmten Eigenschaftsprofil bereitzustellen. Es ist dem Fachmann bekannt, dass bei der Verwendung von aktiven Rußen als Reifen-Füllstoff mit einer Erhöhung der Oberfläche eine Verbesserung der Verstärkung und somit des Abriebswiderstands des Reifens erzielt wird. Die Verwendung von Rußen mit hohen Oberflächen (CTAB Oberfläche  $> 130\text{m}^2/\text{g}$ ) ist aber aufgrund des stark  
30 ansteigenden Wärmeeaufbaus (Hysterese) in derart gefüllten Mischungen limitiert.

Es wurde nun gefunden, dass eine Fällungskieselsäure, die eine hohe CTAB-Oberfläche

aufweist, besonders gut als Füllstoff in Elastomerenmischungen für Nutzfahrzeugbereifungen, für Motorradreifen und Reifen für Hochgeschwindigkeits-PKW geeignet ist.

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung, sind daher Fällungskieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 200 - 300 m<sup>2</sup>/g, einer CTAB-Oberfläche von  $\geq 170$  m<sup>2</sup>/g, einer DBP-Zahl von 200 - 300 g/100 g und einer Sears-Zahl von 23-35.

10 Aufgrund der deutlich erniedrigten Hysterese bei der Verwendung von erfindungsgemäßen Kieselsäure als Füllstoff lassen sich damit auch Oberflächen realisieren, die sich beim Ruß aufgrund der höheren Hysterese verbieten, und so zu einer Verbesserung des Abriebswiderstands führen.

15 Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können eine maximale CTAB-Oberfläche von 300 m<sup>2</sup>/g, insbesondere eine CTAB-Oberfläche von 170 - 220 m<sup>2</sup>/g oder 245 - 300 m<sup>2</sup>/g aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren können jeweils unabhängig Eigenschaften in den folgenden Vorzugsbereichen aufweisen:

|                   |   |
|-------------------|---|
| DBP-Aufnahme      | 230 - 300 g/100 g, insbesondere 230 - 280 g/100 g           |
| 20 WK-Koeffizient | $\leq 3.4$ , bevorzugt $\leq 3.0$ , insbesondere $\leq 2.5$ |
| Searszahl         | 26 - 35.  |

25 Der WK-Koeffizient ist als Verhältnis der Peakhöhe der durch Ultraschall nicht abbaubaren Partikel im Größenbereich 1,0 - 100  $\mu$ m zur Peakhöhe der abgebauten Partikel im Größenbereich  $< 1,0$   $\mu$ m definiert (siehe Fig. 1).

EP 1 186 629 offenbart Kieselsäuren mit hohen CTAB-Oberflächen, die als Füllstoff für Reifen geeignet sind. Angaben über die Sears-Zahl bzw. damit über die Konzentration von Hydroxygruppen an der Kieselsäurenoberfläche, sind EP 1 186 629 nicht zu entnehmen.

30 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung einer

Fällungskieselsäure mit einer

|                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche  | 200 - 300 m <sup>2</sup> /g |
| CTAB-Oberfläche | ≥ 170 m <sup>2</sup> /g     |
| DBP-Zahl        | 200 - 300 g/100 g           |
| Sears-Zahl      | 23-35                       |

wobei

- a) eine wässrige Lösung eines organischen und/oder anorganischen Salzes und/oder eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem pH ≥ 9 vorgelegt
- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 - 95 °C für 10 - 120, bevorzugt 10-60 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel dosiert,
- e) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 3,5 angesäuert und
- f) filtriert und getrocknet wird.

- 15 Die erfindungsgemäß hergestellte Fällungskieselsäure kann Eigenschaften in den genannten Vorzugsbereichen aufweisen.

Die Vorlage kann 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 oder 90 % des Endvolumens der Fällung betragen.

Es ist möglich, eine Vorlage mit keinen oder nur wenig Elektrolyt (Salz) einzusetzen und die

- 20 Elektrolyte kontinuierlich oder batchweise (bevorzugt am Anfang der Fällung) zuzugeben.

Optional kann das erfindungsgemäße Verfahren einen Haltepunkt aufweisen. Hierbei werden zwischen den Schritten b) und e) die Schritte

- c) Stoppen der Zudosierung für 30-90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und
- 25 d) gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und Schwefelsäure bei gleicher Temperatur unter Rühren für 20-120, bevorzugt 20-80 Minuten durchgeführt.

- Optional kann eine zusätzliche Zugabe von organischen oder anorganischen Salzen auch
- 30 während der Schritte b) und d) erfolgen. Dies kann in Lösung oder als Feststoff, jeweils kontinuierlich über die Zugabezeit des Wasserglases und der Schwefelsäure oder als

Batchzugabe durchgeführt werden. Es ist auch möglich, die Salze in einer oder beiden Komponenten zu lösen und dann gleichzeitig mit diesen zuzugeben.

Als anorganische Salze werden bevorzugt Alkali- oder Erdalkalisalze verwendet.

- 5 Insbesondere können alle Kombinationen der folgenden Ionen eingesetzt werden:

$\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{TiO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_3^{2-}$ ,  $\text{ZrO}_4^{4-}$ ,  $\text{AlO}_2^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{BO}_4^{3-}$ .

Als organische Salze sind die Salze der Ameisen-, Essig- und Propionsäure geeignet. Als

- 10 Kation seien die genannten Alkali- oder Erdalkalitionen genannt. Die Konzentration dieser Salze in der Vorlage kann 0.01 bis 5 mol/l betragen. Bevorzugt wird als anorganisches Salz  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  verwendet. Es ist möglich, das Säuerungsmittel in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise zuzuführen, d. h. mit gleicher oder unterschiedlicher Konzentration und/oder Zulaufgeschwindigkeit.

- 15 Analog kann auch das Wasserglas in den Schritten b) und d) in gleicher oder unterschiedlicher Weise der Reaktion zugeführt werden.

In einer besonderen Ausführungsform werden in den Schritten b) und d) die Komponenten Säuerungsmittel und Wasserglas so zugeführt, dass die Zulaufgeschwindigkeit in Schritt d)

- 20 125 – 140 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt, wobei die Komponenten in beiden Schritten jeweils in äquimolarer Konzentration eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Komponenten mit gleicher Konzentration und Zulaufgeschwindigkeit zugesetzt.

Neben Wasserglas (Natriumsilikat-Lösung) können auch andere Silikate wie Kalium- oder

- 25 Calciumsilikat verwendet werden. Als Säuerungsmittel können neben Schwefelsäure auch andere Säuerungsmittel wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{CO}_2$  eingesetzt werden.

Die Filtration und Trocknung der erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind dem Fachmann geläufig und können z. B. in den genannten Dokumenten nachgelesen werden. Bevorzugt wird

- 30 die fällungsgemäße Kieselsäure in einem Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohtrockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm



getrocknet. Diese Trocknungsvarianten schließen den Betrieb mit einem Atomizer, einer Ein- oder Zweistoffdüse oder einem integrierten Fließbett ein. Bevorzugt weist die erfindungsgemäße Fällungskieselsäure nach dem Trocknungsschritt eine Partikelform mit einem mittleren Durchmesser von über 15, insbesondere über 80, besonders bevorzugt über  
5 200 µm auf.

Nach der Trocknung kann auch einer Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt werden. Hier liegt der mittlere Durchmesser bei  $\geq 1$  mm.

10 Bevorzugt wird die erfindungsgemäße Kieselsäure in Reifen für Nutzfahrzeuge LKW, Hochgeschwindigkeits-PKW und Motorräder verwendet.

Als Nutzfahrzeuge im Sinne der vorliegenden Erfindung gelten alle Fahrzeuge, an deren Reifen hohe Ansprüche bzgl. der Laufleistungen bzw. Verschleiss gestellt werden.

15 Hinsichtlich der Anforderung an eine hohen Laufleistung sind insbesondere Reifen für Busse, LKW und/oder Lieferfahrzeuge sowie Anhänger zu nennen. Hinsichtlich Verschleissfestigkeit wie z.B. Stolleneinreißfestigkeit, Stollenweiterreißfestigkeit sind Reifen für Off-Road-Fahrzeuge, Bau- und Landmaschinen, Grubenfahrzeuge und Traktoren zu nennen. Hier sind insbesondere Fahrzeuge mit einer Achslast von mehr als 1 Tonne bzw. mit einem zulässigen  
20 Gesamtgewicht von über 2, 4, 7.5 oder 15 Tonnen gemeint. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können insbesondere in Traktionsreifen für schwere LKW oder deren Anhänger verwendet werden. Solche Fahrzeuge weisen häufig Achslasten von über 5 Tonnen bzw. einen Reifendurchmesser von über 17" auf.

25 Reifen für Nutzfahrzeuge wie LKW werden nach Geschwindigkeitsklassen eingeteilt. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren sind besonders geeignet für (LKW-)Reifen, die für Geschwindigkeiten zwischen 80 und 140 km/h zugelassen sind und die Symbole F, G, J, K, L, M oder N tragen.

30 Reifen für Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge (Motorrad oder PKW) sind solche, die für eine Geschwindigkeit über 180 km/h zugelassen sind. Dies sind (PKW-)Reifen mit den Symbolen

S, T, U, H, V, W, Y und ZR.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind daher Elastomerenmischungen, vulkanisierbare Kautschukmischungen und/oder sonstige Vulkanisate, die die erfindungsgemäße Kieselsäure  
5 enthalten, wie beispielsweise Formkörper wie Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmäntel, Schläuche, Treibriemen, Förderbänder, Walzenbeläge, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringe und Dämpfungselemente.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in allen Anwendungsgebieten  
10 verwendet werden, in denen üblicherweise Kieselsäuren eingesetzt werden, wie z. B. in Batterieseparatoren, als Anti-Blocking-Mittel, als Mattierungsmittel in Farben und Lacken, als Träger von Agrarprodukten und Nahrungsmitteln, in Beschichtungen, in Druckfarben, in Feuerlöschpulvern, in Kunststoffen, im Bereich Non impact printing, in Papiermasse, im Bereich Personal care und Spezialanwendungen.

Optional kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Silanen oder Organosilanen der Formeln I bis III modifiziert werden



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder  
25 -Sx- (wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2-30 C-  
Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann:  
Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-,  
Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-,  
30 Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine  
gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

- n: 0; 1 oder 2,  
 Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
 m: 0 oder 1,  
 5 Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Organosilanrest.  
 p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,  
 10 x: eine Zahl von 2 bis 8,  
 r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, daß  $r + n + m + p = 4$   
 Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
 15 Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Auch kann die erfindungsgemäße Kieselsäure mit Siliciumorganischen Verbindungen der  
 20 Zusammensetzung  $R^2_{4-n}SiX_n$  (mit  $n = 1, 2, 3$ ),  $[SiR^2_xX_yO]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $[SiR^2_xX_yN]_z$  (mit  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $3 \leq z \leq 10$ , mit  $x + y = 2$ ),  $SiR^2_nX_mOSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $SiR^2_nX_mNSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ , mit  $n + m = 3$ ,  $o + p = 3$ ),  $SiR^2_nX_m[SiR^2_xX_yO]_zSiR^2_oX_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) modifiziert werden. Bei diesen  
 25 Verbindungen kann es sich um lineare, cyclische und verzweigte Silan-, Silazan- und Siloxanverbindungen handeln. Bei  $R^2$  kann es sich um Alkyl- und/oder Arylreste mit 1 – 20 Kohlenstoffatomen handeln, welche mit funktionellen Gruppen wie der Hydroxygruppe, der Aminogruppe, Polyethern wie Ethylenoxid und/oder Propylenoxid und Halogenidgruppen wie  
 30 Fluorid substituiert sein können.  $R^2$  kann auch Gruppen wie Alkoxy-, Alkenyl-, Alkynyl- und Aryl-Gruppen und schwefelhaltige Gruppen enthalten. Bei X kann es sich um reaktive

Gruppen wie Silanol-, Amino-, Thiol-, Halogenid-, Alkoxy- Alkenyl- und Hydridgruppen handeln.

Bevorzugt werden lineare Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$   
5 (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 3$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 3$ ;  $1 \leq z \leq 10000$ , mit  $n + m = 3$ ;  $x + y = 2$ ;  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

Besonders bevorzugt werden Polysiloxane der Zusammensetzung  $\text{SiR}^2_n\text{X}_m[\text{SiR}^2_x\text{X}_y\text{O}]_z\text{SiR}^2_o\text{X}_p$  (mit  $0 \leq n \leq 3$ ;  $0 \leq m \leq 1$ ;  $0 \leq x \leq 2$ ;  $0 \leq y \leq 2$ ;  $0 \leq o \leq 3$ ;  $0 \leq p \leq 1$ ;  $1 \leq z \leq 1000$ , mit  $n + m = 3$ ,  $x + y = 2$ ,  $o + p = 3$ ) verwendet, bei welchen  $\text{R}^2$  bevorzugt durch Methyl repräsentiert wird.

Die Modifizierung der optional granulierten, ungranulierten, vermahlenden und/oder unvermahlenden Fällungskieselsäure mit einem oder mehreren der genannten Organosilanen  
15 kann in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure erfolgen, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung, durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und  
20 Temperung (zum Beispiel gemäß DE 3437473 und DE 19609619) oder gemäß des Verfahrens beschrieben in DE 19609619 oder DE-PS 40 04 781 durchgeführt werden kann.

Als Organosiliziumverbindungen eignen sich grundsätzlich alle bifunktionellen Silane, die einerseits eine Kopplung zu dem silanolgruppenhaltigen Füllstoff und andererseits eine  
25 Kopplung zum Polymer bewerkstelligen können. Übliche verwendete Mengen der Organosiliziumverbindungen sind 1 bis 10 Gew.-% bezogen, auf die Gesamtmenge an Fällungskieselsäure.

Beispiele für diese Organosiliziumverbindungen sind:

Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan, Bis(3-triethoxysilylpropyl)disulfan,  
30 Vinyltrimethoxysilan, Vinyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropyltriethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan.

Weitere Organosiliziumverbindungen sind in WO 99/09036, EP 1 108 231, DE 101 37 809, DE 101 63 945, DE 10 22 3658 beschrieben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann als Silan das Bis(triethoxysilylpropyl)tetrasulfan eingesetzt werden.

5

Die erfindungsgemäße Kieselsäure kann in Elastomerenmischungen, Reifen oder vulkanisierbaren Kautschukmischungen als Verstärkerfüllstoff in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Kautschuk als Pulver, Mikroperlen oder Granulat sowohl mit Silanmodifizierung als auch ohne Silanmodifizierung eingemischt werden.

10

Neben Mischungen, die ausschließlich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Organosilane gemäß Formeln I bis III als Füllstoffe enthalten, können die Elastomeren zusätzlich mit einem oder mehreren mehr oder weniger verstärkenden Füllstoffen gefüllt sein. Als weitere Füllstoffe können folgende Materialien eingesetzt werden:

15

- Ruße: Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß-, Furnace- oder Gasruß-Verfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m<sup>2</sup>/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HSAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße. Die Ruße können gegebenenfalls auch Heteroatome wie zum Beispiel Silizium enthalten.

20

- hochdisperse pyrogene Kieselsäuren, hergestellt zum Beispiel durch Flammenhydrolyse von Siliziumhalogeniden. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn- und Titanoxiden vorliegen.

25

- weitere kommerzielle Kieselsäuren

- Synthetische Silicate, wie Aluminiumsilicat, Erdalkalisilicate wie Magnesiumsilicat oder Calciumsilicat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m<sup>2</sup>/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm.

- Synthetische oder natürliche Aluminiumoxide und -hydroxide

- Natürliche Silicate, wie Kaolin andere natürlich vorkommende Siliziumdioxidverbindungen.

30

- Glasfaser und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln.

- Stärke und modifizierte Stärketypen

- Naturfüllstoffe, wie zum Beispiel Clays und Kieselkreide

Das Verschnittverhältnis richtet sich auch hier, wie bei der Dosierung der Organosilane, nach dem zu erzielenden Eigenschaftsbild der fertigen Gummimischung. Ein Verhältnis von  
5 5 - 95 % zwischen den erfindungsgemäßen Kieselsäuren und den anderen oben genannten Füllstoffen (auch als Gemisch) ist denkbar und wird in diesem Rahmen auch realisiert.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform können 10 bis 150 Gew.-Teile Kieselsäuren, ganz oder teilweise bestehend aus der erfindungsgemäßen Kieselsäure,  
10 gegebenenfalls zusammen mit 0 bis 100 Gew.-Teilen Ruß, sowie 1 bis 10 Gew.-Teile einer Organosiliziumverbindung, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk, zur Herstellung der Mischungen eingesetzt werden.

Neben den erfindungsgemäßen Kieselsäuren, den Organosilanen und anderen Füllstoffen  
15 bilden die Elastomere einen weiteren wichtigen Bestandteil der Kautschukmischung. Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren können mit Beschleunigern und/oder Schwefel, aber auch peroxidisch vernetzbaren Kautschukarten, eingesetzt werden. Zu nennen wären hierbei Elastomere, natürliche und synthetische, ölgestreckt oder nicht, als Einzelpolymer oder Verschnitt (Blend) mit anderen Kautschuken, wie zum Beispiel Naturkautschuke,  
20 Butadienkautschuke, Isoprenkautschuke, Butadien-Styrol-Kautschuke, insbesondere SBR, hergestellt mittels des Lösungspolymerisationsverfahrens, Butadien-Acrylnitrilkautschuke, Butylkautschuke, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und nicht konjugierte Diene. Ferner kommen für Kautschukgemische mit den genannten Kautschuken die folgenden zusätzlichen Kautschuke in Frage:

25 Carboxylkautschuke, Epoxidkautschuke, Trans-Polypentenamer, halogenierte Butylkautschuke, Kautschuke aus 2-Chlor-Butadien, Ethylen-Vinylacetat-Copolymere, Ethylen-Propylen-Copolymere, gegebenenfalls auch chemische Derivate des Naturkautschuks sowie modifizierte Naturkautschuke.

30 Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, mit und ohne Silan, finden Einsatz in allen Gummianwendungen, wie zum Beispiel Reifen, Fördergurte, Dichtungen, Keilriemen,

Schläuche, Schuhsohlen, Kabelmäntel, Walzenbeläge, Dämpfungselemente etc.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomerenmischungen, insbesondere vulkanisierbare Kautschukmischungen, die die erfindungsgemäßen Kieselsäuren in Mengen von 5 bis 200 Teilen, bezogen auf 100 Teile Elastomer bzw. Kautschuk enthalten. Die Einarbeitung dieser Kieselsäure und die Herstellung der dieses Kieselsäure enthaltenden Mischungen erfolgt in der in der Gummiindustrie üblichen Art und Weise auf einem Innenmischer oder Walzwerk bei bevorzugt 80-200 °C. Die Darreichungs- bzw. Einsatzform der Kieselsäuren kann sowohl als Pulver, Mikroperlen oder Granulat erfolgen. Auch hier unterscheiden sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren nicht von den bekannten hellen Füllstoffen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastomeren- oder Kautschukmischungen, welche dadurch gekennzeichnet sind, dass sie Kautschuk und mindestens eine erfindungsgemäße gefällte Kieselsäure, in Mengen von 5 bis 200 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Kautschuks, enthalten. Gegebenenfalls können weitere der oben genannten Füllstoffe, wie Ruße, Stärke, Aluminiumhydroxid, Aluminiumoxid und Silicate, gegebenenfalls eine der oben genannten Organosiliziumverbindung sowie weitere Kautschukhilfsmittel wie Organosiliziumverbindungen in der Mischung vorliegen. Kautschuk- und Elastomerenmischungen sind im Sinne der vorliegenden Erfindung als Synonym zu betrachten

Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, „Kautschuktechnologie“, Genter Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben. Sie umfassen u. a.

- Polybutadien (BR)
- Polyisopren (IR)
- Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 50 Gew.-% (SBR)
- Isobutylen/Isopren-Copolymerisate (IIR)

- Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-% (NBR)
  - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk (HNBR)
  - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate (EPDM)
- 5 sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen Reifen sind insbesondere anionisch polymerisierte L-SBR-Kautschuke (Lösungs-SBR) mit einer Glasübergangstemperatur oberhalb von -50 °C sowie deren Mischungen mit Dienkautschuken von Interesse.
- 10 Die erfindungsgemäßen Kautschukvulkanisate können weitere Kautschukhilfsstoffe in den üblichen Dosierungen enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie Aktivatoren, wie Triethanolamin, Polyethylenglykol,
- 15 Hexantriol. Diese Verbindungen sind in der Kautschukindustrie bekannt.

Die Kautschukhilfsmittel können in bekannten Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt werden. Übliche Mengen sind zum Beispiel Mengen von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk. Als Vernetzer können Schwefel oder

20 schwefel spendende Substanzen eingesetzt werden. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können darüber hinaus Vulkanisationsbeschleuniger enthalten. Beispiele für geeignete Hauptbeschleuniger sind Mercaptobenzthiazole, Sulfenamide, Thiurame, Dithiocarbamate in Mengen von 0,5 bis 3 Gew.-%. Beispiele für Cobeschleuniger sind Guanidiane, Thioharnstoffe und Thiocarbonate in Mengen von 0,5 bis 5 Gew.-%.

25 Schwefel kann üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, eingesetzt werden.

Die Vulkanisation der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen kann bei Temperaturen von 100 bis 200 °C, bevorzugt 130 bis 180 °C, gegebenenfalls unter Druck von 10 bis 200 bar

30 erfolgen. Die Abmischung der Kautschuke mit dem Füllstoff, gegebenenfalls



Kautschukhilfsmitteln und der Organosiliziumverbindung kann in bekannten Mischaggregaten, wie Walzen, Innenmischern und Mischextrudern, durchgeführt werden.

Die erfindungsgemäßen hochdispersiblen hochoberflächigen Kieselsäuren haben den Vorteil, dass sie den Kautschukvulkanisaten einen verbesserten Abriebwiderstand aufgrund der höheren CTAB-Oberfläche verleihen. Zudem ist das Trockenhandling aufgrund der höheren dynamischen Steifigkeit bei 0 °C und 60 °C verbessert und der Rollwiderstand, angezeigt durch den erniedrigten  $\tan \delta$  (60 °C)-Wert, erniedrigt.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von Formkörpern, zum Beispiel für die Herstellung von Luftreifen, Reifenlaufflächen, Kabelmänteln, Schläuchen, Treibriemen, Förderbändern, Walzenbelägen, Reifen, Schuhsohlen, Dichtungsringen und Dämpfungselementen.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung ist insbesondere für die Herstellung von Reifenlaufflächen mit verbessertem niedrigerem Rollwiderstand, verbesserter Nassrutschfestigkeit, verbesserten Trockeneigenschaften und guten Abriebwiderstand gegenüber einer gleichen Kautschukmischung mit bisher bekannten Kieselsäuren geeignet. Diese Laufflächenmischungen sind besonders für Hochgeschwindigkeits-PKW- und Motorradreifen, aber auch Reifen für Nutzfahrzeuge mit erniedrigtem Rollwiderstand bei gutem Abriebwiderstand geeignet.

Ferner eignen sich die erfindungsgemäßen Kieselsäuren, ohne dem Zusatz von Organosiliziumverbindungen, im Blend mit einem typischen Laufflächenruß auch zur Verbesserung des Cut & Chip Verhaltes von Bau-, Landmaschinen- und Grubenreifen.

Zur Erzielung eines guten Wertebildes in einer Polymermischung ist die Dispersion der Fällungskieselsäure in der Matrix, dem Polymer, von entscheidender Bedeutung. Dies kann durch den WK-Koeffizienten abgeschätzt werden.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung der für die Berechnung des wk-Koeffizienten nötigen Werte.

Die Kurven zeigen im Bereich um  $1,0 - 100 \mu\text{m}$  ein erstes Maximum in der Partikelgrößenverteilung und im Bereich  $< 1,0 \mu\text{m}$  ein weiteres Maximum. Der Peak im Bereich  $1,0 - 100 \mu\text{m}$  gibt den Anteil an unzerkleinerten Kieselsäurepartikeln nach der Ultraschallbehandlung an. Diese recht groben Partikel werden in den Kautschukmischungen schlecht dispergiert. Der zweite Peak mit deutlich kleineren Partikelgrößen ( $< 1,0 \mu\text{m}$ ) gibt denjenigen Teil an Partikeln der Kieselsäure an, der während der Ultraschallbehandlung zerkleinert worden ist. Diese sehr kleinen Partikel werden in Kautschukmischungen ausgezeichnet dispergiert.

Der wk-Koeffizient ist nun das Verhältnis der Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B), deren Maximum im Bereich  $1,0 - 100 \mu\text{m}$  ( $B'$ ) liegt, zur Peakhöhe der abgebauten Partikel (A), deren Maximum im Bereich  $< 1,0 \mu\text{m}$  ( $A'$ ) liegt.

Der wk-Koeffizient ist damit eine Maß für die „Abbaubarkeit“ (=Dispergierbarkeit) der Fällungskieselsäure. Es gilt, eine Fällungskieselsäure ist umso leichter dispergierbar, je kleiner der wk-Koeffizient ist, d. h. je mehr Partikel bei der Einarbeitung in Kautschuk abgebaut werden.

Die erfindungsgemäßen Kieselsäuren weisen wk-Koeffizienten  $\leq 3.4$  bevorzugt  $\leq 3.0$ , besonders bevorzugt  $\leq 2.5$  auf. Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der nicht abbaubaren Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich  $1,0 - 100 \mu\text{m}$ . Das Maximum in der Partikelgrößenverteilung der abgebauten Partikel der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäure liegt im Bereich  $< 1,0 \mu\text{m}$ . Bekannte Fällungskieselsäure haben andere wk-Koeffizienten und andere Maxima in den Partikelgrößenverteilungen gemessen mit dem Coulter LS 230 und sind somit schlechter dispergierbar.

Die physikalisch/chemischen Daten der erfindungsgemäßen Fällungskieselsäuren werden mit den folgenden Methoden bestimmt:

BET-Oberfläche      Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D

**Bestimmung der Sears-Zahl von Kieselsäuren****Anwendung:**

Durch Titration mit 0.1 N KOH im Bereich von pH 6 bis pH 9 lassen sich freie OH-Gruppen  
5 erfassen.

**Geräte:**

Memotitrator DL 70, Fa. Mettler, ausgerüstet mit 10 ml und 20 ml Bürette, 1 pH-Elektrode  
sowie 1 Pumpe (z. B. NOUVAG-Pumpe, Typ SP 40/6)  
10 Titriergesäß 250 ml Fa. Mettler  
Ultra-Turrax 8000-24000 U/min  
Thermostatisiertes Wasserbad  
2 Dispenser 10-100 ml zur Dosierung von Methanol bzw. entionisiertem Wasser  
1 Dispenser 10-50 ml zur Dosierung von entionisiertem Wasser  
15 IKA Universalmühle M 20

**Reagenzien:**

Methanol p.A.  
Natriumchlorid-Lösung, (250 g NaCl p. A. in 1 l entionisiertem Wasser)  
20 0.1 N Salzsäure  
0.1 N Kalilauge

**Durchführung:**

10.00 g Probe werden 60 Sekunden in der IKA-Universalmühle M.20 gemahlen.  
25 2.50 g dieses Pulvers werden in ein 250 ml Titriergesäß eingewogen und 60 ml Methanol p.  
A. zudosiert. Nach vollständiger Benetzung der Probe werden 40 ml entionisiertes Wasser  
zugeben und man dispergiert mittels Ultra Turrax 30 Sekunden bei einer Drehzahl von 18000  
U/min.  
Mit 100 ml entionisiertem Wasser werden die am Gefäßrand und Rührer anhaftenden  
30 Probepartikel in die Suspension gespült und in einem thermostatisiertem Wasserbad auf 25 °C  
temperiert.

Die Probe wird nach der Methode S 911 im Memotitrator DL 70 titriert. Bei nicht eindeutigen Titrationsverlauf wird nachträglich eine Doppelbestimmung durchgeführt.

Als Ergebnisse werden ausgedruckt:

5 pH

$V_1$  in ml/5 g

$V_2$  in ml/5 g

#### Berechnung:

10  $V_1 = (V_1' \cdot 5) / E$

$V_2 = (V_2' \cdot 5) / E$

$V_1' =$  ml KOH- bzw. ml HCl-Verbrauch bis pH 6

$V_2' =$  ml KOH-Verbrauch bis pH 9

$E =$  Einwaage in g

15

#### Prinzip:

Zunächst wird der Ausgangs-pH-Wert der Suspension gemessen, danach wird je nach Ergebnis mit KOH bzw. HCl der pH-Wert auf 6 eingestellt. Danach werden 20 ml NaCl-Lösung zudosiert. Mit 0.1 N KOH wird dann die Titration bis zum pH-Wert 9 fortgesetzt.

20

Der Bestimmungsmethode liegen die folgenden chemischen Reaktionen zu Grunde:



25

#### Bestimmung der CTAB-Oberfläche

#### Anwendung:

30 Die Methode beruht auf der Adsorption von CTAB (N-Cetyl-N,N,N-trimethylammoniumbromid) an der „äußeren“ Oberfläche, die auch als „kautschukwirksame

Oberfläche“ bezeichnet wird, in Anlehnung an ASTM 3765, bzw. Janzen und Kraus in Rubber Chemistry and Technology 44 (1971) 1287.

Die Adsorption von CTAB erfolgt in wässriger Lösung unter Rühren und Ultraschallbehandlung. Überschüssiges, nicht adsorbiertes CTAB wird durch Rücktitration  
5 mit NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat-Lösung „Aerosol OT“-Lösung) mit einem Titroprozessor ermittelt, wobei der Endpunkt durch das Maximum der Trübung der Lösung gegeben ist und mit einer Phototrode bestimmt wird.

Für die Berechnung wird ein Platzbedarf von  $0.35 \text{ nm}^2$  pro CTAB-Molekül angenommen,  
10 dies entspricht  $578,435 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Die Phototrode wird vor Beginn der Titration auf 1000 mV eingestellt, entsprechend einer Transparenz von 100 %.

15 Reaktionsgleichung: (Rücktitration)



20 **Geräte:**

IKA Universalmühle M 20

Titroprozessor, z. B. METTLER, Typ DL 55 oder DL 70, ausgerüstet mit:

pH-Elektrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DG 111

Phototrode, z. B. Fabrikat Mettler, Typ DP 550

25 Kolbenbürette, 20 ml Inhalt für NDSS-Lösung

Kolbenbürette, 10 ml Inhalt für KOH, 0.1 N

Titrierbecher 100 ml aus Polypropylen

Titrierglasgefäß, 150 ml Inhalt, verschließbar mit Schnappdeckel

Erlenmeyerkolben, 100 ml Inhalt, verschließbar mit Schraubverschluß oder NS-Stopfen

30 Ultraschallbad (Bandelin Sonorex RK 106 S, 35 kHz)

Druckfiltrationsgerät

Membranfilter aus Cellulosenitrat, Porengröße 0.1  $\mu\text{m}$ , 47 mm  $\varnothing$ , z. B. Sartorius, Typ 113 58

**Reagenzien:**

Kalilauge, 0.1 N

5

CTAB-Lösung, 0.0151 mol/l:

5.50 g CTAB werden in einem Becherglas in ca. 800 ml warmem (ca. 30-40 °C), entmineralisiertem Wasser unter Rühren gelöst, in einem 1 l-Meßkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser nach Abkühlung auf 23-25 °C bis zur Marke aufgefüllt und in eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Aufbewahrung der Lösung und Durchführung der Bestimmung müssen bei  $\geq 23$  °C erfolgen, da CTAB unterhalb dieser Temperatur auskristallisiert. Die Lösung sollte mind. 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden. Die Konzentration der CTAB-Lösung ist als exakt angenommen: 0.0151 mol/l.

15

NDSS-Lösung 0.00426 mol/l:

1.895 g NDSS (Dioctylnatriumsulfosuccinat) werden in einem Becherglas mit ca. 800 ml entmineralisiertem Wasser versetzt und gerührt, bis sich alles gelöst hat. Anschließend wird die Lösung in einem 1 l Meßkolben überführt, mit entmineralisiertem Wasser bis zur Marke aufgefüllt und in eine Vorratsflasche umgefüllt. Die Lösung sollte mind. 12 Tage vor Gebrauch hergestellt werden, aber nicht länger als 2 Monate gelagert werden. Die Konzentration der NDSS-Lösung ist täglich durch eine „Blindtitration“ zu bestimmen.

25

Die Lösungen sind auch als gebrauchsfertige Lösungen z. B. von der Firma Kraft, Duisburg (Telefon 0203-58-3025) zu beziehen (Bestell-Nr. 6056.4 CTAB-Lösung 0.0151 ml/l; Bestell-Nr. 6057.4 NDSS-Lösung 0.00423 mol/l)

**Durchführung:**

Blindtitration (Bestimmung der Konzentration der NDSS-Lösung).

30

Der Verbrauch an NDSS-Lösung für 5 ml CTAB-Lösung ist 1 x täglich vor jeder Meßreihe zu prüfen.

Genau 5.00 ml CTAB-Lösung in Titrierbecher pipettieren.

50.00 ml entmineralisiertes Wasser zufügen.

Titration mit dem Titroprozessor bis zum Ende der Titration.

- Jede Blindtitration ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden
- 5 Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben ist.

#### Adsorption:

10.00 g der granulierten und grobkörnigen Probe werden in der Mühle vermahlen.

- 10 Genau 500,0 mg der vermahlenen Probe mit einer Genauigkeit von 0.1 mg einwiegen.

Abgewogene Probemenge quantitativ in ein 150 ml-Titiergefäß mit Magnetrührstäbchen überführen.

Genau 100,0 ml CTAB-Lösung zudosieren, Titiergefäß mit Deckel verschließen und 15 Minuten auf einem Magnetrührer rühren.

- 15 Titiergefäß an den Titroprozessor schrauben und pH-Wert der Suspension mit KOH (0.1 mol/l) auf einen Wert von  $9 \pm 0.05$  einstellen.

4 Minuten Behandlung der Suspension im Ultraschallbad.

Filtration durch ein mit Membranfilter bestücktes Druckfilter mit einem Stickstoffdruck von 1.2 bar.

- 20 Während der Adsorption ist unbedingt darauf zu achten, dass die Temperatur im Bereich von 23 °C und 25 °C gehalten wird.

#### Titration:

- 25 5.00 ml des oben erhaltenen Filtrats in einen 100 ml Titrierbecher pipettieren und mit entmineralisiertem Wasser auf ca. 50.0 ml auffüllen.

Titrierbecher an den Titrator schrauben.

Titration mit NDSS-Lösung nach vorgegebener Meßmethode bis zur maximalen Trübung.

Jede Trübung ist als Doppelbestimmung auszuführen, bei nicht übereinstimmenden Werten sind weitere Titrations durchzuführen, bis die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse gegeben

- 30 ist.

**Berechnung:**

$$\text{CTAB-Oberfläche in g/l} = (V_1 + V_2) * E * 115.687 / V_1$$

$V_1$  = Blindprobe (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml CTAB)

$V_2$  = Verbrauch (ml NDSS bei Verwendung von 5 ml Filtrat)

5 E = CTAB Einwaage g/l

Der Meßwert ist üblicherweise korrigiert auf die wasserfreie Substanz anzugeben:

$$\text{CTAB-Oberfläche (wasserkorrigiert)} = \text{CTAB-Oberfläche} * 100 / (100 - \text{Wassergehalt in \%})$$

10

**WK-Koeffizient: Aggregatgrößenverteilung durch Laserbeugung (Coulter)****Geräte:**

15 Laserbeugungsgerät LS 230, Fa. Coulter

Ultrashallfinger Bandelin, Typ HD 2200 mit Horn DH 13 G

Kühlbad 80 ml

Eppendorfpipette 5 ml

Zentrifugenglas, Höhe 7 cm, Ø 3 cm

20 Petrischale, Höhe 4 cm, Ø 7 cm

Dewar-Gefäß, Höhe 21 cm, Ø 4 cm

Digitales Thermometer, Genauigkeit  $\pm 0.1$  K

**Chemikalien:**

Ethanol, p.A., Fa. Merck

25 Triton X-100, Fa. Merck

Natriumhexametaphosphat, Fa. Baker

**Probenvorbereitung:**

Granulate werden in einen Mörser gegeben und die grobkörnigen Granulatstücke zerdrückt,

30 nicht gemörsert.



1 g ungealterte Kieselsäure (Zeitspanne zur Produktion max. 10 Tage) wird in ein 30 ml Rollrandgläschchen eingewogen und mit 20 ml Dispersionslösung (20 g Natriumhexametaphosphat auf 1000 ml mit demineralisiertem Wasser aufgefüllt) versetzt. Anschließend wird die Probe in ein Kühlbad, welches die starke Erwärmung der Suspension verhindert, gestellt und 4.5 min mit Ultraschall behandelt (100 W-Leistung, 80 % Pulse). Je 5 Kieselsäure werden nacheinander drei Dispersionslösungsmuster hergestellt. Bis die Probenzugabe in das Flüssigkeitsmodul erfolgt, gibt man die Suspension in eine Petrischale mit Magnetrührer, um eventuelle Sedimentation zu verhindern.

#### 10 Durchführung:

Vor Beginn der Messung lässt man das Gerät und das Flüssigkeitsmodul mindestens 30 min warmlaufen und spült das Modul (Menüleiste „Steuerung/Spülen“) 10 min. automatisch. In der Steuerleiste der Coultersoftware wählt man über dem Menüpunkt „Messungen“ das Dateifenster „Opt. Modell berechnen“ aus und legt die Brechungsindizes fest 15 (Flüssigkeitsbrechungsindex Real = 1.332; Material Brechungsindex Real = 1.46, Imaginär = 0.1).

In dem Dateifenster „Messzyklus“ stellt man die Leistung der Pumpgeschwindigkeit auf 26 % und die Ultraschallleistung auf 3 % ein. Die Punkte Ultraschall „während der Probenzugabe“, „vor jeder Messung“ und „während der Messung“ sind zu aktivieren.

20 Zusätzlich wählt man in diesem Dateifenster die folgenden Punkte aus:

Offsetmessung (1x täglich)

Justieren

Hintergrundmessung

Messkonz. einstellen

25 Probeninfo eingeben

Messinfo eingeben

2 Messungen starten

Autom. Spülen

Mit PIDS Daten

Nach Abschluss der Kalibrierung, erfolgt die Probenzugabe. Man fügt so lange dispergierte Kieselsäure zu, bis eine Lichtabsorption von ca. 45 % erreicht ist und das Gerät OK meldet.

Die Messung erfolgt mit dem Auswertemodell "SiO<sub>2</sub>\_i.rfd".

Von jeder Probenzugabe werden drei Doppelbestimmungen von 60 Sekunden durchgeführt.

- 5 Aus der Rohdatenkurve berechnet die Software auf Basis der Volumenverteilung die Teilchengrößenverteilung.

Typischer Weise findet man eine bimodal Verteilungskurve mit dem Modus A bei ca. 0.2 µm und dem Modus B bei ca. (2-5) µm. Gemäß der Figur 1 läßt sich daraus der wk-Koeffizient berechnen.

### DBP-Aufnahme

Die DBP-Aufnahme (DBP-Zahl), die ein Mass für die Saugfähigkeit der Fällungskieselsäure ist, wird in Anlehnung an die Norm DIN 53601 wie folgt bestimmt:

15

Die Bestimmung der Dibutylphthalat-Zahl erfolgt mit dem Brabender-Plastographen mit Schreibvorrichtung Multi-Dosimat E 415 (50 l) der Firma Metrohm Dibutylphthalat. Das Aufnahmevermögen ist abhängig vom Feuchtegehalt, der Körnung und Einwaage des untersuchten Materials.

20

### **Durchführung:**

12.5 g Kieselsäure werden in den Knetter des Brabender-Plastographen gegeben. Unter ständigem Mischen (Umlaufgeschwindigkeit der Kneterschaukeln 125 U/min) fließt Dibutylphthalat mit einer Geschwindigkeit von 4 ml/min in die Mischung. Das Einmischen  
25 erfordert nur geringen Kraftbedarf. Gegen Ende der Bestimmung wird das Gemisch schlecht rieselfähig. Diese Tatsache dokumentiert sich in einem Anstieg des Kraftbedarfes, der auf einer Skala angezeigt wird. Bei einem Skalenausschlag von 300 Einheiten wird die DBP-Dosierung automatisch abgeschaltet.

30 **Auswertung:**

Die Dichte von DBP beträgt 1.047 g/ml. Die DBP-Aufnahme wird auf die wasserfreie, getrocknete Kieselsäure bezogen. Bei Verwendung von Fällungskieselsäuren mit höheren Feuchtigkeitsgehalten ist, wenn diese Fällungskieselsäuren vor der Bestimmung der DBP-Zahl nicht getrocknet werden, der Wert mittels der Korrekturtabelle zu korrigieren.

5

**Korrekturtabelle für Dibutylphthalataufnahme - wasserfrei -**

| % Wasser | .% Wasser |    |    |    |    |
|----------|-----------|----|----|----|----|
|          | .0        | .2 | .4 | .6 | .8 |
| 0        | 0         | 2  | 4  | 5  | 7  |
| 1        | 9         | 10 | 12 | 13 | 15 |
| 2        | 16        | 18 | 19 | 20 | 22 |
| 3        | 23        | 24 | 26 | 27 | 28 |
| 4        | 28        | 29 | 29 | 30 | 31 |
| 5        | 31        | 32 | 32 | 33 | 33 |
| 6        | 34        | 34 | 35 | 35 | 36 |
| 7        | 36        | 37 | 38 | 38 | 39 |
| 8        | 39        | 40 | 40 | 41 | 41 |
| 9        | 42        | 43 | 43 | 44 | 44 |
| 10       | 45        | 45 | 46 | 46 | 47 |

Der Korrekturwert entsprechend dem Wassergehalt wird dem experimentell bestimmten DBP-Wert zu addiert; z. B. würde ein Wassergehalt von 5.8 % einen Zuschlag von 33 g/100 g für die DBP-Aufnahme bedeuten.

10

### Feuchtebestimmung

#### 15 **Beschreibung:**

Die Kieselsäure wird im IR-Trockner bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Der Trocknungsverlust besteht im allgemeinen überwiegend aus der Wasserfeuchtigkeit der Kieselsäure und nur aus Spuren anderer flüchtiger Bestandteile.

**Geräte:**

IR-Trockeneinheit, Fa. Mettler, Typ LP 16

Aluminiumwägeschalen

**5 Durchführung der Messung:**

In die vorher tarierte Aluminiumschale werden 2,0 g Kieselsäure eingefüllt und der Deckel des Trockners geschlossen. Nach Drücken der Starttaste beginnt die Messung, die automatisch beendet wird, wenn die Gewichtsabnahme pro Zeiteinheit einen Wert von 2 mg/120 Sek. unterschreitet.

10 Folgende Werte sind am Trockner zu überprüfen bzw. einzustellen:

Abschaltkriterium <2 mg/120 Sek.

Temperatur 105°C

Anzeige 0 -100%

**15 Ergebnis:**

Der Trocknungsverlust in % wird vom Gerät direkt angezeigt bzw. ausgedruckt.

20 Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne ihren Umfang zu beschränken.

**Beispiel 1**

25 In einem Reaktor werden 2015 l Wasser sowie 0,90 kg Wasserglas (Dichte 1,348 kg/l, 27,1 % SiO<sub>2</sub>, 8,00 % Na<sub>2</sub>O) und 24,2 kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgelegt.

30 Anschließend werden bei 60 °C für 55 Minuten 8,435 kg/min Wasserglas und 1,034 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1,84 kg/l, 96 % N<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH von ca. 3,3 erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, getrocknet, gegebenenfalls vermahlen und gegebenenfalls granuliert.

Das erhaltene Produkt weist im Granulat eine BET-Oberfläche von 255 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 195 m<sup>2</sup>/g auf.

### Beispiel 2

In einem Reaktor werden 2025 l Wasser sowie 0,56 kg Wasserglas (Dichte 1,348 kg/l, 27,1 % SiO<sub>2</sub>, 8,00 % Na<sub>2</sub>O) und 24,3 kg Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vorgelegt.

Anschließend werden bei 64 °C für 56 Minuten 8,210 kg/min Wasserglas und 1,023 kg/min Schwefelsäure (Dichte 1,84 kg/l, 96 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) zudosiert. Anschließend wird die Wasserglaszugabe gestoppt und die Schwefelsäure weiterzugeführt, bis ein pH von ca. 3,3 erreicht ist.

Das erhaltene Produkt wird wie üblich filtriert, getrocknet, gegebenenfalls vermahlen und gegebenenfalls granuliert.

Das erhaltene Produkt weist im Granulat eine BET-Oberfläche von 225 m<sup>2</sup>/g und eine CTAB-Oberfläche von 175 m<sup>2</sup>/g auf.

### Beispiel 3

Untersuchung der erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäuren aus den Beispielen 1 und 2 in einer Emulsions-SBR Kautschukmischung. Als Stand der Technik wurde die leichtdispergierbare Laufflächenkieselsäure Ultrasil 7000 GR und die hochoberflächige Kieselsäure Zeosil 1205 MP ausgewählt. Ultrasil 7000 GR ist eine gut dispergierbare gefällte Kieselsäure der Degussa AG mit einer CTAB-Oberfläche von 170±10 m<sup>2</sup>/g. Zeosil 1205 MP ist eine hochoberflächige Kieselsäure der Rhodia mit einer CTAB-Oberfläche von 200±10 m<sup>2</sup>/g.

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 1 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des

eingesetzten Rohkautschuks. Die Mischungen A und B enthalten die erfindungsgemäßen Kieselsäuren und die Mischungen R1 und R2 dienen als Referenzen gemäß dem Stand der technik. Um die Dispersionsgüte zu beurteilen, müssen die eingebrachten Scherkräfte beim Mischen möglichst konstant gehalten werden. Dies lässt sich durch eine auf die CTAB-Oberfläche angepasste Dosierung des Silans erreichen, um jedoch auch die Vernetzungsdichte bei geänderter Silanmenge vergleichbar zu halten, ist eine Schwefelkorrektur entsprechend des Schwefelgehalts des Silans notwendig (H.-D. Luginsland, J. Fröhlich, A. Wehmeier, paper No. 59 presented at the ACS-Meeting, April 24-27, 2001, Providence/Rhode Island, USA).

10 Das allgemeine Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen und deren Vulkanisate ist in dem Buch: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994 beschrieben.

Tabelle 1

| 1. Stufe           | -R1- | -R2- | -A-  | -B-  |
|--------------------|------|------|------|------|
| Buna 1500          | 100  | 100  | 100  | 100  |
| Ultrasil 7000 GR   | 60   | ---  | ---  | ---  |
| Zeosil 1205 MP     | ---  | 60   | ---  | ---  |
| Muster gem. Bsp. 1 | ---  | ---  | 60   | ---  |
| Muster gem. Bsp. 2 | ---  | ---  | ---  | 60   |
| Si 69              | 4,8  | 5,77 | 5,86 | 5,68 |
| Renopal NS         | 15   | 15   | 15   | 15   |
| Stearinsäure       | 1    | 1    | 1    | 1    |
| ZnO                | 3    | 3    | 3    | 3    |
| Vulkanox HS/LG     | 1    | 1    | 1    | 1    |
| 2. Stufe           |      |      |      |      |
| Batch Stufe 1      |      |      |      |      |
| 3. Stufe           |      |      |      |      |
| Batch Stufe 2      |      |      |      |      |
| Vulkacit CZ/EG     | 1,0  | 1,0  | 1,0  | 1,0  |
| Vulkacit Thiuram/C | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 |
| Schwefel           | 0,68 | 0,57 | 0,57 | 0,58 |

15

Bei dem Polymer Buna 1500 handelt es sich um ein in Emulsion polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 23.5 Gew.-%.

Si 69 ist das Kopplungsreagenz Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfan der Degussa AG.

Renopal NS ist ein Mineralöl der Fuchs Mineralölwerke. Vulkanox HS/LG (TMQ), Vulkazit CZ/EG (CBS) und Vulkacit Thiuram/C (TMTD) sind Handelsprodukte der Bayer AG.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift  
5 in Tabelle 2 hergestellt.

Tabelle 2

| <b>Stufe 1</b>       |  |
|----------------------|--|
| <b>Einstellungen</b> |  |
| Mischaggregat        | Werner & Pfleiderer E-Typ  |
| Drehzahl             | 70 min <sup>-1</sup>   |
| Stempeldruck         | 5.5 bar  |
| Leervolumen          | 1.58 l   |
| Füllgrad             | 0.56   |
| Durchflußtemp.       | 70 °C  |
| <b>Mischvorgang</b>  |  |
| 0 bis 1 min          | Buna 1500  |
| 1 bis 3 min          | 1/2 Füllstoff, Si 69,  |
| 3 bis 4 min          | 1/2 Füllstoff, restliche Bestandteile 1. Stufe (Renopal NS<br>Stearinsäure ZnO Vulkanox HS/LG) |
| 4 min                | Säubern  |
| 4 bis 5 min          | Mischen,   |
| 5 min                | Ausfahren  |
| Lagerung             | 24 h bei Raumtemperatur  |

| <b>Stufe 2</b>       |  |
|----------------------|--|
| <b>Einstellungen</b> |  |
| Mischaggregat        | wie in Stufe 1 bis auf:                                      |
| Drehzahl             | 80 min <sup>-1</sup>   |
| Durchflußtemp        | 70 °C  |
| Füllgrad             | 0.53   |
| <b>Mischvorgang</b>  |  |
| 0 bis 2 min          | Batch Stufe 1 aufbrechen                                     |
| 2 bis 4 min          | Batchtemperatur 140-150 °C durch<br>Drehzahlvariation halten |
| 5 min                | Ausfahren  |
| Lagerung             | 4 h bei Raumtemperatur                                       |

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Stufe 3</b>       |   |
| <b>Einstellungen</b> |   |
| Mischaggregat        | wie in Stufe 1 bis auf  |
| Drehzahl             | 40 min <sup>-1</sup>  |
| Füllgrad             | 0.51  |
| Durchflußtemp        | 40 °C   |
| <b>Mischvorgang</b>  |   |
| 0 bis 2 min          | Batch Stufe 2, Vulkacit CZ/EG, Vulkacit Thiuram/C, Schwefel   |
| 2 min                | ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden,<br>Homogenisieren:<br>3* links, 3* rechts einschneiden und umklappen sowie<br>3* bei engem Walzenspalt (1 mm) und 3* bei weitem<br>Walzenspalt (3.5 mm)<br>stürzen und Fell ausziehen |

In Tabelle 3 sind die Methoden für die Gummitestung zusammengestellt.

#### 5 Tabelle 3

|                              |                       |
|------------------------------|-----------------------|
| Physikalische Testung        | Norm/Bedingungen      |
| ML 1+4, 100 °C, 3. Stufe (-) | DIN 53523/3, ISO 667  |
| Vulkameterprüfung, 165 °C    | DIN 53529/3, ISO 6502 |
| Drehmomentsdifferenz         |                       |
| Dmax- Dmin (dNm)             |                       |
| t10% und t90% (min)          |                       |
| Zugversuch am Ring, 23 °C    | DIN 53504, ISO 37     |
| Zugfestigkeit (MPa)          |                       |
| Spannungswerte (MPa)         |                       |
| Bruchdehnung (%)             |                       |
| Shore-A-Härte, 23 °C (-)     | DIN 53 505            |
| Ball Rebound, 80 °C (%)      | ASTM D 5308           |
| Dispersionskoeffizient (%)   | siehe Text            |

Der Dispersionskoeffizient wird lichtoptisch bestimmt. Die Bestimmung kann vom Deutschen Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Deutschland durchgeführt werden. Zudem ist das Verfahren beschrieben in: H. Geisler, "Bestimmung der Mischgüte", präsentiert auf

10 dem DIK-Workshop, 27.-28. November 1997, Hannover/Germany.

Die Mischungen werden 15 min bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.



Tabelle 4

| Rohmischungsdaten       | -R1- | -R2- | -A-  | -B-  |
|-------------------------|------|------|------|------|
| ML 1+4                  | 62   | 84   | 76   | 72   |
| Dmax-Dmin               | 5.8  | 5.0  | 5.4  | 4.9  |
| t10%                    | 4.3  | 3.5  | 3.4  | 3.3  |
| t90%                    | 4.8  | 8.1  | 8.0  | 7.9  |
| <b>Vulkanisatdaten</b>  |      |      |      |      |
| Zugfestigkeit           | 23.5 | 23.4 | 23.4 | 21.7 |
| Spannungswert 100%      | 1.5  | 2.0  | 1.5  | 1.4  |
| Spannungswert 300%      | 7.0  | 6.6  | 6.2  | 5.4  |
| Bruchdehnung            | 640  | 670  | 660  | 680  |
| Shore-A-Härte           | 57   | 65   | 60   | 58   |
| Ball-Rebound            | 57.5 | 55.4 | 57.3 | 57.1 |
| Dispersions-Koeffizient | 96   | 78   | 96   | 94   |

Wie man anhand der Daten in Tabelle 4 erkennt, weisen die Mischungen A und B mit den erfindungsgemäßen Kieselsäuren eine höhere Mooney-Viskosität als die Referenzmischung R1 auf. Dies ist auf das stärkere Kieselsäurenetzwerk, bedingt durch die höhere Kieselsäureoberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren gegenüber der Referenz-Kieselsäure Ultrasil 7000 GR, zurückzuführen. Gegenüber der konventionellen hochoberflächigen Kieselsäure Zeosil 1205 MP in Referenzmischung R2 ist die Viskosität aber vorteilhafterweise erniedrigt, was eine verbesserte Verarbeitbarkeit impliziert. Die Vulkanisationszeit t90% ist aufgrund der fehlenden Beschleunigeranpassung in vgl. zu Ultrasil 7000 verlängert und auf die erhöhte Oberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren zurückzuführen; ebenso ist die Vernetzungsdichte gemessen als Drehmomentsdifferenz Dmax-Dmin erniedrigt. Trotz der fehlenden Beschleunigeranpassung zeigen die Zugfestigkeiten, Spannungswerte und Härten der erfindungsgemäßen Mischungen A und B eine gute Verstärkung an. Die Härten der Mischungen R1, A und B sind vergleichbar, während die Härte der Mischung R2 deutlich erhöht ist. Dies zeigt bereits eine ungenügende Dispersion der konventionellen hochoberflächigen Kieselsäure in R2 an. Die Dispersionsgüte der Mischungen A und B ist mit über 90% exzellent und erreicht das Niveau der hoch

dispersiblen Kieselsäure in R1, während die Dispersion in R2 mit der hochoberflächigen Kieselsäure nach dem Stand der Technik deutlich schlechter ist.

#### Beispiel 4

- 5 Untersuchung der erfindungsgemäßen gefällten Kieselsäuren in einer S-SBR/BR Kautschukmischung. Als Stand der Technik wurden wiederum die Kieselsäuren Ultrasil 7000 GR und Zeosil 1205 MP ausgewählt.

Die für die Kautschukmischungen verwendete Rezeptur ist in der folgenden Tabelle 5 angegeben. Dabei bedeutet die Einheit phr Gewichtsanteile, bezogen auf 100 Teile des eingesetzten Rohkautschuks. Die Referenzkieselsäure Ultrasil 7000 GR in Mischung R3 wurde mit 6,4 phr Si 69 modifiziert. Um der höheren Oberfläche der Referenzkieselsäure Zeosil 1205 MP und den erfindungsgemäßen Kieselsäuren Rechnung zu tragen, wurde in den Mischungen R4, C und D die Silanmenge auf 8 phr erhöht und die Schwefelmenge  
15 entsprechend erniedrigt.

**Tabelle 5**

| 1.Stufe            | -R3- | -R4- | -C- | -D- |
|--------------------|------|------|-----|-----|
| Buna VSL 5025-1    | 96   | 96   | 96  | 96  |
| Buna CB 24         | 30   | 30   | 30  | 30  |
| Ultrasil 7000 GR   | 80   | ---  | --- | --- |
| Zeosil 1205 MP     | ---  | 80   | --- | --- |
| Muster gem. Bsp. 1 | ---  | ---  | 80  | --- |
| Muster gem. Bsp. 2 | ---  | ---  | --- | 80  |
| Si 69              | 6,4  | 8,0  | 8,0 | 8,0 |
| ZnO                | 2    | 2    | 2   | 2   |
| Stearinsäure       | 2    | 2    | 2   | 2   |
| Naftolen ZD        | 10   | 10   | 10  | 10  |
| Vulkanox 4020      | 1,5  | 1,5  | 1,5 | 1,5 |
| Protektor G35P     | 1    | 1    | 1   | 1   |
| 2.Stufe            |      |      |     |     |

|                |      |      |      |      |
|----------------|------|------|------|------|
| Batch Stufe 1  |      |      |      |      |
| <b>3.Stufe</b> |      |      |      |      |
| Batch Stufe 2  |      |      |      |      |
| Vulkacit D/C   | 2,0  | 2,0  | 2,0  | 2,0  |
| Vulkazit CZ/EG | 1,5  | 1,5  | 1,5  | 1,5  |
| Perkazit TBZTD | 0,2  | 0,2  | 0,2  | 0,2  |
| Schwefel       | 1,51 | 1,33 | 1,33 | 1,33 |

Bei dem Polymer VSL 5025-1 handelt es sich um ein in Lösung polymerisiertes SBR-Copolymer der Bayer AG mit einem Styrolgehalt von 25 Gew.-% und einem Butadiengehalt von 75 Gew.-%. Das Copolymer enthält 37,5 phr Öl und weist eine Mooney-Viskosität (ML 1+4/100 °C) von  $50 \pm 4$  auf.

Bei dem Polymer Buna CB 24 handelt es sich um ein cis 1,4-Polybutadien (Neodymtyp) der Bayer AG mit cis 1,4-Gehalt von mindestens 97 % und einer Mooney-Viskosität von  $44 \pm 5$ .

Als aromatisches Öl wird Naftolen ZD der Chemetall verwendet. Bei Vulkanox 4020 handelt es sich um 6PPD der Bayer AG und Protektor G35P ist ein Ozonschutzwachs der HB-Fuller GmbH. Vulkacit D/C (DPG) und Vulkazit CZ/EG (CBS) sind Handelsprodukte der Bayer AG. Perkazit TBZTD ist von der Akzo Chemie GmbH erhältlich.

Die Kautschukmischungen werden in einem Innenmischer entsprechend der Mischvorschrift in Tabelle 6 hergestellt.

Tabelle 6

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Stufe 1</b>       |   |
| <b>Einstellungen</b> |   |
| Mischaggregat        | Werner & Pfleiderer E-Typ                               |
| Drehzahl             | $70 \text{ min}^{-1}$                                   |
| Stempeldruck         | 5.5 bar   |
| Leervolumen          | 1.58 l  |
| Füllgrad             | 0.56  |
| Durchflußtemp        | 80 °C   |
| <b>Mischvorgang</b>  |   |
| 0 bis 1 min          | Buna VSL 5025-1 + Buna CB 24                            |
| 1 bis 3 min          | 1/2 Füllstoff, ZnO,<br>Stearinsäure, Naftolen ZD, Si 69 |

|             |  |
|-------------|--|
| 3 bis 4 min | 1/2 Füllstoff, Vulkanox 4020, Protektor G35P |
| 4 min       | Säubern                                      |
| 4 bis 5 min | Mischen und Ausfahren                        |
| Lagerung    | 24 h bei Raumtemperatur                      |

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Stufe 2</b>       |   |
| <b>Einstellungen</b> |   |
| Mischaggregat        | wie in Stufe 1 bis auf:                                   |
| Drehzahl             | 80 min <sup>-1</sup>                                      |
| Füllgrad             | 0.53  |
| <b>Mischvorgang</b>  |   |
| 0 bis 2 min          | Batch Stufe 1 aufbrechen                                  |
| 2 bis 5 min          | Batchtemperatur 140-150 °C durch Drehzahlvariation halten |
| 5 min                | Ausfahren   |
| Lagerung             | 4 h bei Raumtemperatur                                    |

|                      |   |
|----------------------|---|
| <b>Stufe 3</b>       |   |
| <b>Einstellungen</b> |   |
| Mischaggregat        | wie in Stufe 1 bis auf  |
| Drehzahl             | 40 min <sup>-1</sup>  |
| Füllgrad             | 0.51  |
| Durchflußtemp        | 50 °C   |
| <b>Mischvorgang</b>  |   |
| 0 bis 2 min          | Batch Stufe 2, Vulkacit D/C, Vulkazit CZ/EG, Perkazit TBZTD Schwefel  |
| 2 min                | ausfahren und auf Labormischwalzwerk Fell bilden, (Durchmesser 200 mm, Länge 450 mm, Durchflußtemperatur 50 °C) |
|                      | Homogenisieren:   |
|                      | 3* links, 3* rechts einschneiden und umklappen sowie  |
|                      | 8* bei engem Walzenspalt (1 mm) und   |
|                      | 3* bei weitem Walzenspalt (3.5 mm) stürzen und Fell ausziehen   |

In Ergänzung zu Tabelle 3 sind in Tabelle 7 weitere Methoden für die Gummitestung  
5 zusammengestellt.

Tabelle 7

|                       |                  |
|-----------------------|------------------|
| Physikalische Testung | Norm/Bedingungen |
|-----------------------|------------------|

|   |                      |
|---|----------------------|
| Viskoelastische Eigenschaften,<br>0 und 60 °C, 16 Hz, 50 N Vorkraft<br>und 25 N Amplitudenkraft<br>Komplexer Modul $E^*$ (MPa)<br>Verlustfaktor $\tan \delta$ (-) | DIN 53 513, ISO 2856 |
|---|----------------------|

Die Mischungen werden 20 min bei 165 °C vulkanisiert. Tabelle 8 zeigt die Ergebnisse der gummitechnischen Prüfung.

5

Tabelle 8

| Rohmischungsdaten      |         | -R3-  | -R4-  | -C-   | -D-   |
|------------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| ML 1+4                 |         | 60    | 82    | 72    | 69    |
| Dmax-Dmin              |         | 16,4  | 19,0  | 16,8  | 17,5  |
| t10%                   |         | 1,5   | 0,7   | 1,2   | 1,2   |
| t90%                   |         | 7,4   | 6,7   | 8,6   | 8,0   |
| Vulkanisatdaten        |         |       |       |       |       |
| Zugfestigkeit          |         | 13,3  | 15,4  | 12,4  | 13,6  |
| Spannungswert          | 100%    | 1,8   | 3,0   | 1,9   | 1,8   |
| Spannungswert          | 300%    | 10,4  | 12,1  | 9,8   | 9,5   |
| Bruchdehnung           |         | 350   | 350   | 350   | 370   |
| Shore-A-Härte          |         | 60    | 71    | 63    | 63    |
| Ball-Rebound 60 °C     |         | 60,9  | 56,2  | 60,9  | 59,3  |
| $E^*$                  | (0 °C)  | 18,0  | 26,4  | 23,3  | 23,0  |
| $E^*$                  | (60 °C) | 7,7   | 8,8   | 9,1   | 8,8   |
| $\tan \delta$          | (0 °C)  | 0,458 | 0,527 | 0,440 | 0,443 |
| $\tan \delta$          | (60 °C) | 0,122 | 0,145 | 0,129 | 0,125 |
| Dispersionskoeffizient |         | 98    | 81    | 91    | 95    |

Wie man anhand der Daten in Tabelle 8 erkennt, sind aufgrund der höheren Oberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren die Mooney-Viskositäten der Mischungen C und D

10

gegenüber R3 leicht erhöht, aber weiterhin besser als die den Stand der Technik repräsentierende, schlecht verarbeitbare Referenzmischung R4 mit erhöhter Viskosität. Mit Ausnahme von Mischung R4 sind die Vulkanisationscharakteristika ( $D_{\max}$ - $D_{\min}$ ,  $t_{90\%}$ ,  $t_{10\%}$ ) aller Mischungen sehr ähnlich. Auch die Zugfestigkeiten und Spannungswerte von R3, C und D sind vergleichbar, während R4 eine deutlich höhere Härte und Spannungswert 100 besitzt, was ein deutlich höheres Kieselsäurenetzwerk aufgrund der schlechteren Dispersion anzeigt. Vorteile der Mischungen C und D sind in den erhöhten dynamischen Moduli  $E^*$  0 °C und 60 °C zu erkennen. Diese höheren Steifigkeiten sind insbesondere für Hochgeschwindigkeits-PKW- und Motorradreifen wichtig, da sie ein verbessertes Trockenhandling und eine höhere Kurvenstabilität anzeigen. Trotz der höheren Kieselsäureoberfläche in den Mischungen C und D ist der Hystereseverlust  $\tan \delta$ , der dem Rollwiderstandswert umgekehrt proportional ist, vorteilhafterweise nahezu unverändert, während Mischung R4 nach dem Stand der Technik einen signifikant höheren Hystereseverlust ausweist. Die gute Verstärkung in Kombination mit der hohen CTAB-Oberfläche der erfindungsgemäßen Kieselsäuren lässt einen verbesserten Straßenabrieb der Mischungen C und D erwarten. Diese Verbesserung in Straßenabrieb ist auch beim Einsatz der erfindungsgemäßen hochoberflächigen Kieselsäuren in Naturkautschukmischungen, wie sie in LKW-Laufflächenmischungen Anwendung finden, zu erwarten. Insbesondere in Kombination mit einem hochoberflächigen Hochstrukturruß wie dem N 121 ist ein exzellenter Straßenabrieb bei LKW-Reifen vorherzusehen.

## Ermittlung des wk-Koeffizienten

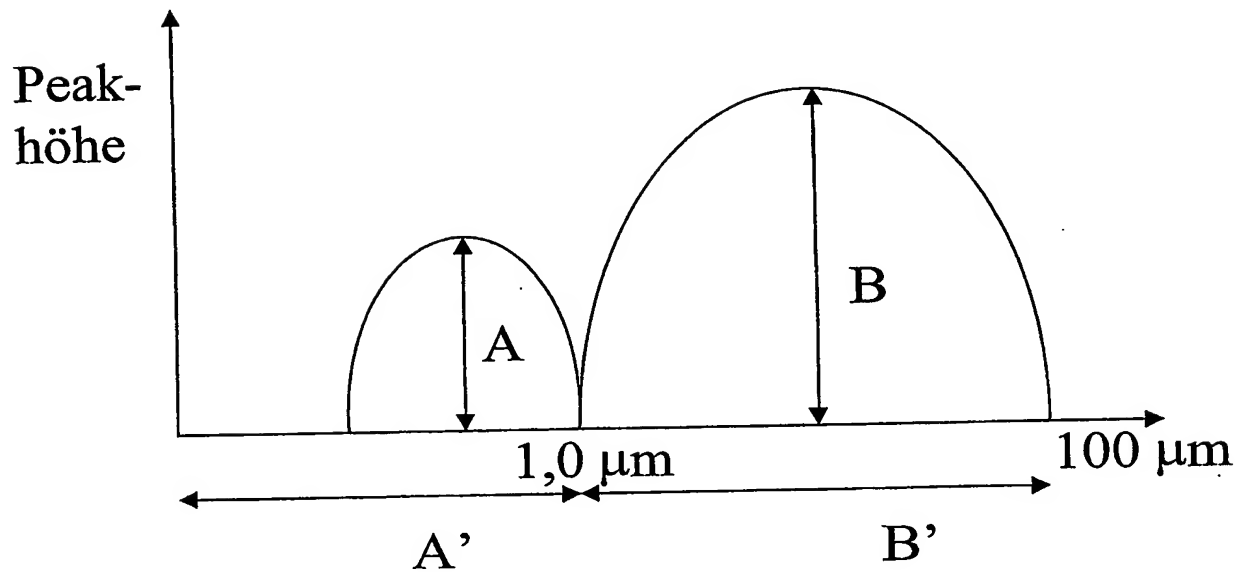


Fig. 1

Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)

$$w_k = \frac{\text{Peakhöhe der nicht abbaubaren Partikel (B)}}{\text{Peakhöhe der abgebauten Partikel (A)}}$$

$A' =$  Bereich von 0 bis  $< 1,0 \mu\text{m}$

$B' =$  Bereich  $1,0 \mu\text{m} - 100 \mu\text{m}$

**Patentansprüche:**

1 Fällungskieselsäure, gekennzeichnet durch

|                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche  | 200 - 300 m <sup>2</sup> /g |
| CTAB-Oberfläche | ≥ 170 m <sup>2</sup> /g     |
| DBP-Zahl        | 200 - 300 g/100 g           |
| Sears-Zahl      | 23-35.                      |

2. Fällungskieselsäure nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

dass die CTAB-Oberfläche maximal 300 m<sup>2</sup>/g beträgt.

3. Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 oder 2,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Fällungskieselsäure einen wk-Koeffizient von  $\leq 3.4$  (Verhältnis der Peakhöhe der durch Ultraschall nicht abbaubaren Partikel im Größenbereich 1,0 - 100 µm zur Peakhöhe der abgebauten Partikel im Größenbereich < 1,0 µm) aufweist.

4. Fällungskieselsäuren nach einem der Ansprüche 1 bis 3,

dadurch gekennzeichnet,

dass ihre Oberflächen mit Organosilanen der Formel I bis III modifiziert sind:



oder



in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH<sub>2</sub>, -OC(O)CHCH<sub>2</sub>, -OC(O)C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub> (wenn q = 1) oder

-Sx- (wenn q = 2),

R und R<sup>1</sup>: aliphatischer, olefinischer, aromatischer oder arylaromatischer Rest mit 2-30



C-Atomen, der optional mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest, wobei R und R<sup>1</sup> eine gleiche oder verschiedene Bedeutung oder Substituierung haben können.

n: 0; 1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen unverzweigten oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

m: 0 oder 1,

Ar: einen Arylrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atomen, der mit den folgenden Gruppen substituiert sein kann: Hydroxy-, Amino-, Alkoholat-, Cyanid-, Thiocyanid-, Halogen-, Sulfonsäure-, Sulfonsäureester-, Thiol-, Benzoesäure-, Benzoesäureester-, Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Acrylat-, Metacrylat-, Organosilanrest.

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, dass p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

r: 1, 2 oder 3, mit der Maßgabe, daß  $r + n + m + p = 4$

Alkyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen unverzweigten oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

#### 5. Verfahren zur Herstellung einer Fällungskieselsäure mit einer

|                 |                             |
|-----------------|-----------------------------|
| BET-Oberfläche  | 200 - 300 m <sup>2</sup> /g |
| CTAB-Oberfläche | ≥ 170 m <sup>2</sup> /g     |
| DBP-Zahl        | 200 - 300 g/100 g           |
| Sears-Zahl      | 23-35                       |
| wobei           |                             |

- a) eine wässrige Lösung eines organischen und/oder anorganischen Salzes und/oder eines Alkali- oder Erdalkalisilikats und/oder einer organischen und/oder anorganischen Base mit einem  $\text{pH} \geq 9$  vorgelegt
- b) in diese Vorlage unter Rühren bei 55 - 95 °C für 10-120 Minuten gleichzeitig Wasserglas und ein Säuerungsmittel dosiert,
- e) mit Schwefelsäure auf einen pH-Wert von ca. 3,5 angesäuert und
- f) filtriert und getrocknet wird.

6. Verfahren nach Anspruch 5,

dadurch gekennzeichnet,

dass die Konzentration des organischen und/oder anorganischen Salzes in der Vorlage 0,01 bis 5 mol/l beträgt.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6,

dadurch gekennzeichnet,

dass zwischen Schritt b) und e) die Schritte

c) Stoppen der Zudosierung für 30-90 Minuten unter Einhaltung der Temperatur und

d) gleichzeitiges Zudosieren von Wasserglas und Säuerungsmittel bei gleicher Temperatur unter Rühren für 20-120 Minuten

durchgeführt werden.

8. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Säuerungsmittel und/oder das Wasserglas in den Schritten b) und d) jeweils die gleiche Konzentration oder Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.

9. Verfahren nach Anspruch 7,

dadurch gekennzeichnet,

dass das Säuerungsmittel und/oder das Wasserglas in den Schritten b) und d) jeweils eine andere Konzentration oder Zulaufgeschwindigkeit aufweisen.

## 10. Verfahren nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet,

dass bei gleicher Konzentration des Säuerungsmittels und/oder das Wasserglas in den Schritten b) und d) deren Zulaufgeschwindigkeit in Schritt d) 125 – 140 % der Zulaufgeschwindigkeit in Schritt b) beträgt.

## 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 10,

dadurch gekennzeichnet,

dass zur Trocknung ein Stromtrockner, Sprühtrockner, Etagentrockner, Bandtrockner, Drehrohr Trockner, Flash-Trockner, Spin-Flash-Trockner oder Düsenturm eingesetzt wird.

## 12. Verfahren nach Anspruch 5 bis 11,

dadurch gekennzeichnet,

dass nach der Trocknung eine Granulation mit einem Walzenkompaktor durchgeführt wird.

## 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 12,

dadurch gekennzeichnet,

dass während der Schritte b) und/oder d) eine Zugabe eines organischen oder anorganischen Salzes erfolgt.

## 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 13,

dadurch gekennzeichnet,

dass man die granulierten oder ungranulierten Fällungskieselsäuren mit Organosilanen in Mischungen von 0,5 bis 50 Teilen, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure, insbesondere 1 bis 15 Teile, bezogen auf 100 Teile Fällungskieselsäure modifiziert, wobei die Reaktion zwischen Fällungskieselsäure und Organosilan während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb durch Aufsprühen und anschließendes Tempern der Mischung oder durch Mischen des Organosilans und der Kieselsäuresuspension mit anschließender Trocknung und Temperung durchgeführt wird.

15. Elastomerenmischungen, vulkanisierbare Kautschukmischungen und/oder Vulkanisate, die die Fällungskieselsäure gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 enthalten.

16. Reifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

5

17. Reifen für Nutzfahrzeuge, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

18. Motorradreifen, enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

19. Reifen für Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge enthaltend Fällungskieselsäure nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

**Zusammenfassung:**

Die vorliegende Erfindung betrifft eine hoch disperse Fällungskieselsäure, die eine hohe Oberfläche aufweist, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung als  
5 Reifenfüllstoff für Nutzfahrzeuge, Motorräder und Hochgeschwindigkeitsfahrzeuge.